제9장 동일 입자 (Identical Paticles)

9.1 보존과 페르미온 (Bosons and Fermions)

질량이 같고, 특성이 같은 두 입자들이 구분 가능하다면(distinguishable) 우리는 두 입자들의 전체 파동함수를 각 입자 개별 파동함수들의 곱으로 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$\psi_D(1,2) = \psi_a(1)\,\psi_b(2)$$

여기서 $1,2$는 각각 첫 번째, 두 번째 입자를 나타내고, a,b는 이 입자들이 가지는 파동함수의 상태를 나타낸다. 그러나 두 입자를 구분할 수 없는 경우(indistinguishable), 전체 파동함수는 다음과 같은 두 가지 상태들, 첫 번째 입자가 a 상태에, 두 번째 입자가 b 상태에 있는 $\psi_a(1)\psi_b(2)$와 첫 번째 입자가 b 상태에, 두 번째 입자가 a 상태에 있는 $\psi_a(2)\psi_b(1)$ 의 두 가지 상태함수들의 조합으로 기술될 수 있을 것이다.

$$\psi(1,2) = A\psi_a(1)\,\psi_b(2) + B\psi_a(2)\,\psi_b(1)$$

여기서 A,B는 상수의 전개계수들이다. 이처럼 구분할 수 없는 입자들을 우리는 동일입자들(identical particles)이라고 한다. 동일입자는 다시 입자가 본원적으로 가지는 스핀에 의하여 스핀이 정수(integer) $0,1,2,\ldots$인 보존(boson)과 스핀이 반정수(half-integer) $\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots$인 페르미온(fermion)으로 구분된다. 이러한 분류는 이 두 종류의 입자들이 서로 다른 통계적 특성을 갖는데 따른 것이다.

여기서 입자들의 위치를 서로 바꾸어 주는 위치 맞바꿈 연산자(exchange operater)를 가정하자. 이를 P로 표시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P\psi(1,2) = \psi(2,1)$$

한편, 이 연산자를 두 번 적용할 경우 입자들은 다시 원래의 상태로 돌아오게 되므로

$$P^2\psi(1,2) = P\psi(2,1) = \psi(1,2),$$

맞바꿈 연산자 P는 ± 1의 고유값을 가짐을 알 수 있다. 즉 고유상태를 $\psi_\pm(1,2)$로 표시하면 다음의 관계가 만족되어야 한다.

$$P\psi_\pm(1,2) = \pm\,\psi_\pm(1,2)$$

여기서 고유상태 ψ_+와 ψ_-는 각각 두 입자가 위치를 맞바꾸었을 때 전체 파동함수가 동일한 상태를 유지하거나 또는 부호가 바뀌는 경우를 나타냄을 보여준다. 우리는 이 파동함수들을 각각 대칭(symmetric) 파동함수와 반대칭(antisymmetric) 파동함수라고 부른다.

이제 이를 만족하는 위치 맞바꿈 연산자 P의 고유상태는 다음과 같이 주어진다.

$$\psi_\pm(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)\right)$$

• **스핀 통계와 파울리의 배타원리** (Spin Statistics and Pauli Exclusion Principle)

위에서 스핀에 의하여 구분한 보존과 페르미온은 각각 다음과 같은 통계적 특성을 가진다.

보존의 경우 두 입자를 서로 맞바꾸었을 때 전체 파동함수가 변하지 않는 대칭 파동함수를 가지며, 페르미온의 경우 두 입자를 서로 맞바꾸었을 때 전체 파동함수의 부호가 바뀌는 반대칭 파동함수를 가진다.
이러한 규칙을 우리는 스핀통계 정리(spin statistics theorem)라고 하며, 보존의 경우 보제-아인슈타인 통계(Bose-Einstein statistics), 페르미온의 경우 페르미-디랙 통계(Fermi-Dirac statistics)라고 부른다. 참고로 기본 입자들 중 보존은 스핀이 1인 광자(photon)를 들 수 있고, 페르미온은 스핀이 $\frac{1}{2}$의 약입자(lepton)들인 전자(electron), 중성미자(neutrino) 등과 역시 스핀 $\frac{1}{2}$의 강입자(hadron)들인 양성자(proton), 중성자(neutron) 등을 들 수 있다.
위의 스핀-통계 정리를 적용하면, 두 동일 입자가 동일한 상태에 있을 경우, 이를 a 상태라고 하면, 보존과 페르미온의 경우 그 파동함수가 각각 다음과 같이 된다.

$$\psi_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1)\} \neq 0,$$
$$\psi_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1)\} = 0.$$

이는 보존의 경우 두 동일 입자가 동일한 한 상태에 있어도 그 존재확률이 0이 아니지만, 페르미온의 경우 두 동일 입자가 동일한 한 상태에 있을 경우 그 존재확률이 0이 됨을 보여 준다. 즉, 보존 동일입자들은 하나의 상태에 여러 입자들이 있을 수 있지만, 페르미온 동일입자는 하나의 상태에 오직 하나의 입자만 존재할 수 있다는 것이다. 페르미온의 이러한 특성은 1925년 파울리에 의하여 배타원리(exclusion principle)로 발표된 바 있다. 파울리 배타원리는 원자에서 전자들이 에너지 준위에 따라 배치되는 방식을 설명하여 주므로 우리는 이에 의하여 원자 주기율표가 왜 그와 같이 구성되었는지 이해할 수 있게 되었다.
여기서 한 가지 주의할 점은 전체 파동함수는 공간 파동함수(spatial wave function)와 스핀 파동함수(spin wave function)의 두 부분으로 구성된다는 것이다. 단일입자를 보더라도, 예컨대 첫 번째 입자가 a-상태에 있다고 할 때, 이 입자의 공간 파동함수를 $\phi_a(\overrightarrow{x_1})$, 스핀 파동함수를 $\xi_a(1)$이라고 하면 첫 번째 입자의 전체 파동함수 $\psi_a(1)$는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\psi_a(1) = \phi_a(\overrightarrow{x_1})\,\xi_a(1)$$

두 전자의 상태 역시 공간 파동함수와 스핀 파동함수의 곱으로 주어진다. 보존의 경우 전체 파동함수가 대칭함수가 되어야 하므로, 공간 파동함수 부분이 대칭이면 스핀 파동함수 역시 대칭이 되어야 하고, 공간 파동함수가 반대칭이면 스핀 파동함수 역시 반대칭이 되어야 한다. 페르미온의 경우 파울리 배타원리에 의하여 전체 파동함수는 반대칭 함수가 되어야 하므로 공간 파동함수가 대칭이면 스핀 파동함수는 반대칭이 되어야 하고, 공간 파동함수가 반대칭이면 스핀 파동함수는 대칭이 되어야 한다.
예컨대, 두 전자의 스핀 상태가 삼중항 상태에 있다면 두 입자를 맞바꾸어도 스핀 파동함수는 변하지 않으므로 두 전자의 공간 파동함수는 반대칭함수가 되어야 한다. 거꾸로 전체 스핀 상태가 단일항 상태에 있다면 스핀 파동함수는 반대칭이 되므로 공간 파동함수는 대칭함

수가 되어야 한다.

전체 스핀의 z-성분이 0인 경우, 스핀 삼중항 및 단일항 상태는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\xi_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow> + |\downarrow\uparrow>)\ , \quad s=1\,, m=0 \text{ 일 때,}$$

$$\xi_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow> - |\downarrow\uparrow>)\ , \quad s=0\,, m=0 \text{ 일 때.}$$

여기서 우리가 주목할 점은 스핀 파동함수는 좌표에 전혀 의존하지 않는다는 것이다. 이에 상응하는 두 전자의 공간 파동함수는 각각 반대칭 및 대칭 함수가 되어야 하므로 아래와 같이 주어진다.

$$\phi_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2}) - \phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})\right\}, \quad s=1\,, m=0 \text{ 일 때,}$$

$$\phi_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2}) + \phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})\right\}, \quad s=0\,, m=0 \text{ 일 때.}$$

▶ 페르미온 파동함수와 슬레이터 행렬식◀
(Fermion Wave Function and Slater Determinant)

동일한 페르미온들의 파동함수는 전체적으로 반대칭(totally antisymmetric)이 되어야 하는데 다수의 동일한 페르미온들로 이루어진 계의 경우 전체적으로 반대칭인 파동함수를 우리는 어떻게 구성할 수 있을까? 전체적으로 반대칭이라 함은 계를 구성하는 입자들 중 어느 두 개를 맞바꾸더라도 파동함수의 부호가 바뀌는 것을 뜻한다. 이를 좀 더 구체적으로 이해하기 위하여 N개의 전자들로 이루어진 계를 생각하자. 전체 해밀토니안은 각 개별 전자 해밀토니안 들의 합으로 다음과 같이 주어진다고 가정하자.

$$H(1,2,\cdots,N) = H_1(1) + H_2(2) + \cdots + H_N(N)$$

여기서 개별 전자의 파동함수는 각 개별 해밀토니안의 고유함수로 표현하자.

$$H_i\,\phi_{\sigma_i}(i) = E_{\sigma_i}\,\phi_{\sigma_i}(i)\ , \qquad i = 1,2,\cdots,N$$

이제 아래와 같이 각 개별 파동함수들의 단순 곱을 만들면 이는 전체 해밀토니안의 고유함수가 됨을 알 수 있다.

$$\Phi_E(1,2,\cdots,N) = \phi_{\sigma_1}(1)\,\phi_{\sigma_2}(2)\cdots\,\phi_{\sigma_N}(N)$$

즉, 다음 관계를 만족한다.

$$H\Phi_E(1,2,\cdots,N) = E\,\Phi_E(1,2,\cdots,N)\ , \qquad E = E_{\sigma_1} + E_{\sigma_2} + \cdots + E_{\sigma_N}$$

그러나 위 파동함수는 i번째와 j번째를 맞바꾸었을 때 파동함수의 부호만 변하는 그러한 특성을 보이지 않는다. 즉, $\Phi_E(1,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N) \neq -\Phi_E(1,\cdots,j,\cdots,i,\cdots,N)$ 이다.

한편 행렬식(determinant)의 경우 임의의 두 행이나 두 열을 서로 맞바꾸었을 때 행렬식의 부호가 바뀐다.

$$\Gamma = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & \cdots \\ a_2 & b_2 & c_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ a_N & b_N & c_N & \cdots \end{vmatrix} = \sum_{i,j,k,\cdots} \epsilon_{i,j,k,\cdots}\, a_i b_j c_k \cdots$$

위에서 $\epsilon_{i,j,k,\cdots}$ 는 반대칭텐서로 다음 관계를 만족한다.

$$\epsilon_{i,j,k,\cdots} = \begin{cases} +1\ , & 1,2,3,\cdots \text{ 의 정배열}(1,2,3,\cdots,N) \\ -1\ , & 1,2,3,\cdots \text{ 의 역배열}(N,\cdots,3,2,1) \end{cases}$$

정배열(cyclic permutation)은 짝수배열(even permutation)이라고도 하며 이는 임의의 두 짝들을 짝수 번만큼 서로 맞바꿈을 뜻하며, 역배열(anticyclic permutation)은 홀수배열(odd permutation)이라고도 하며 이는 임의의 두 짝들을 홀수 번만큼 서로 맞바꿈을 뜻한다. 이제 이러한 행렬식의 특성을 사용하여 전체적으로 반대칭인 파동함수를 다음과 같이 구성할 수 있다.

$$\Psi(1,2,\cdots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\sigma_1}(1) & \phi_{\sigma_2}(1) & \ldots & \phi_{\sigma_N}(1) \\ \phi_{\sigma_1}(2) & \phi_{\sigma_2}(2) & \ldots & \phi_{\sigma_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{\sigma_1}(N) & \phi_{\sigma_2}(N) & \ldots & \phi_{\sigma_N}(N) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P(\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N)} (-1)^{|P|}\ \phi_{\sigma_1}(1)\,\phi_{\sigma_2}(2) \cdots \phi_{\sigma_N}(N)$$

위에서 $P(\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N)$ 은 $\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N$ 의 정배열이나 역배열을 뜻하며, 이 때 $|P|$ 는 정배열일 경우 $+1$ 의 값을, 역배열일 경우 -1 의 값을 갖는다. 이 경우 임의의 σ_i, σ_j 를 서로 맞바꿀 때 마다 전체 파동함수 Ψ 에 -1 의 값이 곱해져 전체 파동함수 Ψ 는 전체적으로 반대칭성을 가짐을 곧 알 수 있다. 이렇게 전체적으로 반대칭성을 주는 파동함수의 행렬식 표현을 우리는 슬레이터 행렬식이라고 부른다. 가장 간단한 $N=2$ 인 경우를 보면 슬레이터 행렬식은 다음과 같이 주어진다.

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_{\sigma_1}(1) & \phi_{\sigma_2}(1) \\ \phi_{\sigma_1}(2) & \phi_{\sigma_2}(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2\,!}} \left\{ \phi_{\sigma_1}(1)\,\phi_{\sigma_2}(2) - \phi_{\sigma_2}(1)\,\phi_{\sigma_1}(2) \right\}$$

즉, $\Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$ 가 되어 우리가 앞에서 구한 반대칭 함수와 동일함을 보여준다.

9.2 바꿈힘과 공유결합 (Exchange Force and Covalent Bonding)

두 입자의 위치를 각각 $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{x_2}$ 로 표시하였을 때, 두 입자 사이의 거리벡터 $\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2}$ 로부터 얻는 두 입자 사이의 거리의 기댓값에 대해서 생각해 보자. 이를 위해서는 통상 하듯이 주어진 상태에 대한 거리벡터 제곱의 기댓값 $\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \rangle$ 을 구해야 한다. 이를 풀어쓰면 다음과 같다.

$$\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \rangle = \langle \overrightarrow{x_1}^2 + \overrightarrow{x_2}^2 - 2\overrightarrow{x_1} \cdot \overrightarrow{x_2} \rangle = \langle \overrightarrow{x_1}^2 \rangle + \langle \overrightarrow{x_2}^2 \rangle - 2\langle \overrightarrow{x_1} \cdot \overrightarrow{x_2} \rangle \quad \text{-----}\ (1)$$

이제 위에서 나온 각 항의 값들을 구해 보기로 하자. 여기서 주어진 위치 벡터의 기댓값은 오로지 공간 파동함수에만 의존함을 유의하자.
먼저, 구분되는 입자들의 경우 파동함수가 각 개별 입자 파동함수의 곱으로 주어지므로, $\psi_D(1,2) = \psi_a(1)\,\psi_b(2)$, 이의 공간부분 파동함수는 $\phi_D(\overrightarrow{x_1},\overrightarrow{x_2}) = \phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})$ 로 쓸 수 있다. 이제 이 경우 기댓값들을 구해보자. 먼저 각 입자의 위치의 제곱의 기댓값은 다음과 같다.

$$\left\langle \overrightarrow{x_1}^2 \right\rangle_{\phi_D} = \langle \phi_D | x_1^2 | \phi_D \rangle = \int d^3\overrightarrow{x_1} \int d^3\overrightarrow{x_2}\, \phi_a^*(\overrightarrow{x_1})\phi_b^*(\overrightarrow{x_2})\, \overrightarrow{x_1}^2 \phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})$$

$$= \int d^3\overrightarrow{x_1}\, \phi_a^*(\overrightarrow{x_1})\, \overrightarrow{x_1}^2 \phi_a(\overrightarrow{x_1}) \int d^3\overrightarrow{x_2}\, \phi_b^*(\overrightarrow{x_2})\, \phi_b(\overrightarrow{x_2}) = \langle \phi_a | \overrightarrow{x_1}^2 | \phi_a \rangle \langle \phi_b | \phi_b \rangle = \left\langle \overrightarrow{x_1}^2 \right\rangle_a$$

마찬가지로 계산하면($\langle \phi_a | \phi_a \rangle = 1$ 이므로), $\left\langle \overrightarrow{x_2}^2 \right\rangle_{\phi_D} = \langle \phi_b | \overrightarrow{x_2}^2 | \phi_b \rangle = \left\langle \overrightarrow{x_2}^2 \right\rangle_b$ 이 되고,

$$\left\langle \overrightarrow{x_1} \cdot \overrightarrow{x_2} \right\rangle_{\phi_D} = \int d^3\overrightarrow{x_1} \int d^3\overrightarrow{x_2}\, \phi_a^*(\overrightarrow{x_1})\phi_b^*(\overrightarrow{x_2})\, \overrightarrow{x_1} \cdot \overrightarrow{x_2}\, \phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})$$

$$= \langle \phi_a | \overrightarrow{x_1} | \phi_a \rangle \cdot \langle \phi_b | \overrightarrow{x_2} | \phi_b \rangle = \left\langle \overrightarrow{x_1} \right\rangle_a \cdot \left\langle \overrightarrow{x_2} \right\rangle_b$$

이 된다. 그러므로 우리는 구분 가능한 입자들의 경우 다음 결과를 얻는다.

$$\left\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \right\rangle_{\phi_D} = \left\langle \overrightarrow{x_1}^2 \right\rangle_a + \left\langle \overrightarrow{x_2}^2 \right\rangle_b - 2\left\langle \overrightarrow{x_1} \right\rangle_a \cdot \left\langle \overrightarrow{x_2} \right\rangle_b \quad \text{--------} \ (2)$$

이제 보존이나 페르미온 동일입자들로 이루어진 계의 경우 거리벡터 제곱의 기댓값은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \right\rangle_{\psi_\pm} = \langle \psi_\pm | (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 | \psi_\pm \rangle \quad \text{-------} \ (3)$$

여기서 전체 파동함수를 공간 부분과 스핀 부분으로 구분하여 쓰면 다음과 같다.

$$\psi_+ = \begin{cases} \phi_+ \xi_+ \\ \phi_- \xi_- \end{cases} : \text{ 보존일 경우,} \qquad \psi_- = \begin{cases} \phi_+ \xi_- \\ \phi_- \xi_+ \end{cases} : \text{ 페르미온일 경우.}$$

그런데 스핀 파동함수는 위치벡터에 무관하므로 거리벡터 제곱의 기댓값은 공간부분 파동함수에만 의존하게 된다. 예컨대 앞에서 예로든 두 전자들이 이루는 계의 스핀 단일항 상태의 경우 그 기댓값은 다음과 같이 된다.

$$\langle \psi_- | (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 | \psi_- \rangle = \langle \phi_+ \xi_- | (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 | \phi_+ \xi_- \rangle = \langle \phi_+ | (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 | \phi_+ \rangle \langle \xi_- | \xi_- \rangle$$

여기서 $\langle \xi_- | \xi_- \rangle = 1$ 이므로 스핀 단일항의 경우 두 전자 사이 거리벡터 제곱의 기댓값은 다음과 같이 된다.

$$\left\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \right\rangle_{\psi_-} = \langle \phi_+ | (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 | \phi_+ \rangle = \left\langle (\overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2})^2 \right\rangle_{\phi_+}$$

이제 (1)식에서와 동일하게 거리벡터 제곱을 전개하여 각 항의 기댓값을 구해보자. 대칭 파동함수의 경우 첫 번째 항을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\left\langle \overrightarrow{x_1}^2 \right\rangle_{\phi_+} = \langle \phi_+ | \overrightarrow{x_1}^2 | \phi_+ \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2}) + \phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1}) \,|\, \overrightarrow{x_1}^2 \,|\, \phi_a(\overrightarrow{x_1})\,\phi_b(\overrightarrow{x_2}) + \phi_a(\overrightarrow{x_2})\,\phi_b(\overrightarrow{x_1}) \rangle$$

이를 전개하여 정리하면, 다음과 같다.

$$\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_a(\overrightarrow{x_1})\rangle\langle\phi_b(\overrightarrow{x_2})|\phi_b(\overrightarrow{x_2})\rangle+\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_b(\overrightarrow{x_1})\rangle\langle\phi_b(\overrightarrow{x_2})|\phi_a(\overrightarrow{x_2})\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_2})|\phi_b(\overrightarrow{x_2})\rangle\langle\phi_b(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_a(\overrightarrow{x_1})\rangle+\frac{1}{2}\langle\phi_b(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_b(\overrightarrow{x_1})\rangle\langle\phi_a(\overrightarrow{x_2})|\phi_a(\overrightarrow{x_2})\rangle$$

여기서 $\langle\phi_b(\overrightarrow{x_2})|\phi_a(\overrightarrow{x_2})\rangle=\langle\phi_a(\overrightarrow{x_2})|\phi_b(\overrightarrow{x_2})\rangle=0$ 임을 적용하면, 다음 결과를 얻는다.

$$\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_{\phi_+}=\frac{1}{2}\left(\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_a+\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_b\right)$$

마찬가지로 입자 2의 경우에도 같은 결과를 얻는다.

$$\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_{\phi_+}=\frac{1}{2}\left(\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_a+\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_b\right)$$

여기서 주목할 점은 $\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_a=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_a\rangle$ 나 $\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_a=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_2}^2|\phi_a\rangle$ 가 사실은 동일한 값이라는 점이다.

$$\langle\phi_a|\overrightarrow{x_1}^2|\phi_a\rangle=\int d^3\overrightarrow{x_1}\,\phi_a^*(\overrightarrow{x_1})\,\overrightarrow{x_1}^2\phi_a(\overrightarrow{x_1})=\int d^3\overrightarrow{x_2}\,\phi_a^*(\overrightarrow{x_2})\,\overrightarrow{x_2}^2\phi_a(\overrightarrow{x_2})=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_2}^2|\phi_a\rangle$$

그러므로 $\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_a=\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_a\equiv\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_a$ 로 쓰고, 마찬가지로 $\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_b=\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_b\equiv\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_b$ 로 쓰면, 대칭 파동함수의 경우 우리는 다음의 결과를 얻는다.

$$\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_{\phi_+}+\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_{\phi_+}=\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_a+\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_b$$

반대칭 파동함수의 경우에도 동일하게 계산하면 우리는 다음의 결과를 얻는다.

$$\langle\overrightarrow{x_1}^2\rangle_{\phi_-}+\langle\overrightarrow{x_2}^2\rangle_{\phi_-}=\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_a+\langle\overrightarrow{x}^2\rangle_b$$

이제 $\langle\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}\rangle$ 의 값을 보존의 경우에 생각해 보면 다음과 같다.

$$\langle\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}\rangle_{\phi_+}=\langle\phi_+|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_+\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})+\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})+\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})\rangle+\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_a(\overrightarrow{x_1})\phi_b(\overrightarrow{x_2})\rangle+\frac{1}{2}\langle\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})|\overrightarrow{x_1}\bullet\overrightarrow{x_2}|\phi_a(\overrightarrow{x_2})\phi_b(\overrightarrow{x_1})\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\left[\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_a\bullet\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_b+\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_{ab}\bullet\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_{ba}+\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_{ba}\bullet\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_{ab}+\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_b\bullet\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_a\right]$$

여기서 앞에서와 마찬가지로 $\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_a=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_1}|\phi_a\rangle$ 와 $\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_a=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_2}|\phi_a\rangle$ 는 같다:

$$\langle\phi_a|\overrightarrow{x_1}|\phi_a\rangle=\int d^3\overrightarrow{x_1}\,\phi_a^*(\overrightarrow{x_1})\overrightarrow{x_1}\,\phi_a(\overrightarrow{x_1})=\int d^3\overrightarrow{x_2}\,\phi_a^*(\overrightarrow{x_2})\overrightarrow{x_2}\,\phi_a(\overrightarrow{x_2})=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_2}|\phi_a\rangle.$$

그러므로 $\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_b=\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_b\equiv\langle\overrightarrow{x}\rangle_b$, 동일하게 $\langle\overrightarrow{x_1}\rangle_b=\langle\overrightarrow{x_2}\rangle_b\equiv\langle\overrightarrow{x}\rangle_b$ 로 표시하겠다.

마찬가지로 $\langle\overrightarrow{x_i}\rangle_{ab}\,(i=1\text{ or }2)=\langle\phi_a|\overrightarrow{x_i}|\phi_b\rangle=\int d^3\overrightarrow{x_i}\,\phi_a^*(\overrightarrow{x_i})\overrightarrow{x_i}\,\phi_b(\overrightarrow{x_i})\equiv\langle\overrightarrow{x}\rangle_{ab}$ 이다.

한편, $\langle \vec{x_i} \rangle_{ba} = \langle \phi_b | \vec{x_i} | \phi_a \rangle = \langle \phi_a | \vec{x_i} | \phi_b \rangle^* \equiv \langle \vec{x} \rangle_{ab}^*$ 의 관계를 사용하면

$\langle \vec{x} \rangle_{ab} \cdot \langle \vec{x} \rangle_{ba} = |\langle \vec{x} \rangle_{ab}|^2$ 가 되어 대칭 파동함수의 경우 다음 결과를 얻는다.

$$\langle (\vec{x_1} - \vec{x_2})^2 \rangle_{\phi_+} = \langle \vec{x}^2 \rangle_a + \langle \vec{x}^2 \rangle_b - 2\left(\langle \vec{x} \rangle_a \cdot \langle \vec{x} \rangle_b + |\langle \vec{x} \rangle_{ab}|^2 \right)$$

마찬가지로 반대칭 파동함수의 경우는 그 결과가 다음과 같음을 알 수 있다.

$$\langle (\vec{x_1} - \vec{x_2})^2 \rangle_{\phi_-} = \langle \vec{x}^2 \rangle_a + \langle \vec{x}^2 \rangle_b - 2\left(\langle \vec{x} \rangle_a \cdot \langle \vec{x} \rangle_b - |\langle \vec{x} \rangle_{ab}|^2 \right)$$

한편, 구분 가능한 입자들의 경우 우리는 앞에서 (2)식의 결과를 얻었으므로 이를 사용하면, 위 결과에 의하여 (3)식은 공간 파동함수들의 기댓값으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\langle (\vec{x_1} - \vec{x_2})^2 \rangle_{\phi_\pm} = \langle (\vec{x_1} - \vec{x_2})^2 \rangle_{\phi_D} \mp 2|\langle \vec{x} \rangle_{ab}|^2 \quad \text{----------} \quad (4)$$

이 결과는 동일입자들의 경우, 공간 파동함수가 대칭일 경우 구분 가능한 입자들의 경우보다 두 입자 사이의 거리가 줄어들고, 공간 파동함수가 반대칭일 경우 구분 가능한 입자들의 경우보다 두 입자 사이의 거리가 늘어남을 보여준다. 이러한 현상은 오로지 두 상태함수가 서로 겹치는 경우에만 일어난다. 두 상태함수 $\phi_a(\vec{x})$, $\phi_b(\vec{x})$ 가 서로 겹치는 부분이 없으면 $\langle \vec{x} \rangle_{ab} = \langle \phi_a(\vec{x}) | \vec{x} | \phi_b(\vec{x}) \rangle = 0$ 이 되어 공간함수의 대칭이나 비대칭의 차이는 없어지기 때문이다. 즉, 두 입자의 상태를 나타내는 공간 파동함수들이 서로 겹쳐있을 때에만 이러한 현상이 일어난다. 한편, 거리가 늘어나는 것은 척력(repulsive force), 거리가 줄어드는 것은 인력(attractive force)에 의한 현상으로 볼 수 있으므로 우리는 이처럼 두 입자의 영역이 서로 겹쳐져서 입자 간의 맞바꿈에 의한 이러한 힘을 바꿈힘(exchange force)이라고 부른다.

이 결과를 페르미온인 두 전자의 경우에 적용하면, 두 전자가 스핀 삼중항 상태에 있을 경우 공간 파동함수는 반대칭 함수가 되므로 공간 파동함수가 대칭함수가 되는 스핀 단일항 상태에 비하여 두 전자 사이의 거리가 더 커짐을 보여준다. 이를 조금 더 일반적으로 이야기하면, 분자 내에서 각 원자에 속한 두 전자의 공간분포가 대칭성을 가지게 되면(대칭 공간 파동함수) 두 전자는 서로 끌어당기게 되어 두 원자핵 사이에 전자들이 위치할 확률이 커지게 되고, 이렇게 두 원자핵 사이에 형성된 전자구름은 다시 양 옆의 원자핵(양성자)들을 끌어당기게 되어 두 원자가 결합할 수 있게 하여준다. 우리는 이와 같은 원자 사이의 결합을 공유결합(covalent bonding)이라고 한다. 우리는 이로부터 분자 내에서 두 전자들이 스핀 단일항($s=0$) 상태에 있을 때에 공유결합이 형성됨을 알 수 있다.

• 수소 분자 (Hydrogen Molecule)

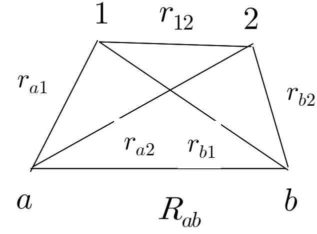
위에서 우리는 전자나 전자 사이 그리고 원자핵과 전자 사이에 작용하는 힘들은 전혀 고려하지 않았다. 때문에 앞에서 우리가 한 논의가 실제로 맞으려면, 전자-전자, 전자-핵 사이의 상호작용을 고려하여 구한 가장 낮은 에너지 상태가 위에서 얻은 상태와 같음을 보여야 할 것이다. 이제 두 전자들로 이루어진 간단한 계로서 공유결합을 하는 것으로 알려진 수소 분자(H_2)의 경우를 생각해 보겠다. 수소 분자의 경우 전체 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있고,

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \ ,$$

각 전자의 해밀토니안 H_i는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H_i = \frac{\vec{P_i}^{\,2}}{2m} - \frac{e^2}{r_{ai}} - \frac{e^2}{r_{bi}} \ , \quad i = 1,2 .$$

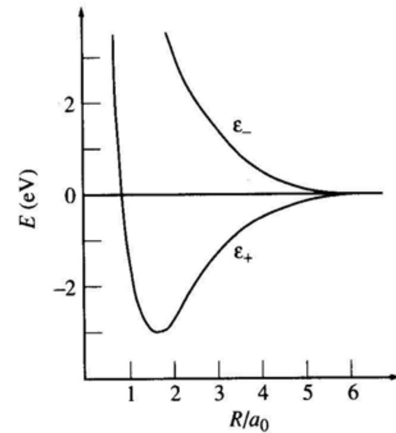
여기서 r_{12}는 전자들 사이의 거리를, R_{ab}는 두 원자핵 사이의 거리를 나타내며, r_{ai}, r_{bi} 는 각각의 원자핵에서 i 번째 전자까지의 거리를 나타낸다. ([그림1] 참조)



[그림1] H_2 분자 도식도

이제 적절한 파동함수를 가지고 변분방법을 써서 전체 해밀토니안 H의 가장 낮은 에너지 값은 구하여 보면, 두 전자의 스핀 파동함수가 단일항에 해당할 때 즉 두 전자의 공간 파동함수가 대칭일 때에 더 낮은 에너지 상태에 있음을 알 수 있다([그림2] 참조: 더 자세한 설명은 Gasiorowicz 책이나 Goswami 책 참조 바람).

[그림2]에서 ε_+는 공간 파동함수가 대칭일 때, ε_-는 공간 파동함수가 반대칭일 때에 수소 분자의 에너지를 두 수소 원자핵 간 거리(R)의 함수로 표시하였다. 이는 공간 파동함수가 대칭인 경우에 속박상태가 존재함을 보여준다. 이러한 결과는 우리가 앞에서 얻은 공유결합의 경우 스핀 함수는 단일항에 해당하고 공간 파동함수는 대칭함수가 되어야 한다는 결론과 일치한다. 이는 두 원자핵과 (두 원자핵 사이에 두 전자가 모여 만드는) 전자구름 사이의 인력이 (두 원자핵 사이에 모여 있는) 두 전자 사이(전자구름 내부)의 척력보다 커서 두 원자가 서로 결합하게 됨을 보여준다.



[그림2] 대칭성에 따른 H_2 분자의 에너지

9.3 훈트의 규칙과 주기율표 (Hund's Rules and Periodic Table)

이 절에서는 전자들이 하나씩 하나씩 추가되어 원자들이 어떻게 주기율표처럼 구성되는지 생각해 보도록 하겠다. 수소 원자(원소기호: H)의 경우 전자가 하나 있고, 그 바닥상태는 $1s\,(n=1, l=0)$ 상태임을 우리는 알고 있다. 이 경우 전자의 스핀 $1/2$까지 포함하여 전자의 전체 각운동량은 $1/2$이 되므로 우리는 이를 분광학적 기호(spectroscopic notation)로 $^2S_{1/2}$로 표현한다. 여기서 분광학적 기호는 $^{2S+1}L_J$ 로 표시하며, S는 전체 스핀을 L은 전체 궤도각운동량을 J는 전체 각운동량을 의미한다. 즉, 수소원자의 바닥상태는 전체 스핀이 $1/2$, 전체 궤도각운동량이 0, 전체 각운동량이 $1/2$임을 나타낸다. 분광학적 기호에서 궤도 각운동량은 $l=0$은 S, $l=1$은 P, $l=2$는 D, $l=3$ 은 F, $l=4$는 G, $l=5$는 H 등으로 표시한다.

헬륨 원자(원소기호: He)의 경우, 2 개의 전자를 가지므로, 바닥상태는 $1s\ (n=1,\ l=0)$ 상태에서 파울리 배타원리에 위배되지 않게 두 전자가 서로 반대 방향으로 배열하는 스핀 단일항 상태를 이룬다. 이제 헬륨 원자에 대하여 전자들 사이의 척력에 의한 에너지 기여까지 포함하여 조금 더 자세히 살펴보도록 하자.

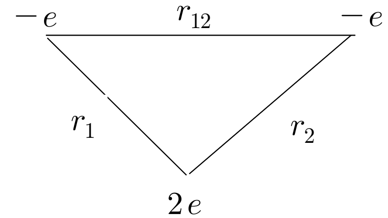
• **헬륨 원자** (Helium Atom)

위에서 우리는 헬륨 원자의 바닥상태를 스핀 단일항으로 기술하였다. 여기서 헬륨 원자의 두 전자가 가지는 에너지 준위에 대해 생각해 보자. 이 경우 전체 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

여기서 각 전자의 해밀토니안(H_i)은 다음과 같고 두 전자와 원자핵의 좌표는 [그림3]과 같다.

$$H_i = \frac{\overrightarrow{P_i}^{\,2}}{2m} - \frac{2e^2}{r_i}\ ,\quad i = 1,2$$



[그림3] 헬륨 원자의 도식도

이제 문제를 단순화하여 먼저 두 전자 사이의 척력을 무시한 경우의 파동함수와 에너지를 생각해 보겠다. 그러면 전체 공간 파동함수는 수소원자에서 구한 공간 파동함수들의 곱으로 표현할 수 있을 것이다.

$$\Phi(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\overrightarrow{x_1})\ \phi_{n_2 l_2 m_2}(\overrightarrow{x_2})$$

이 경우 전체 에너지는 개별 에너지 준위의 합으로 주어질 것이다.

$$E = E_{n_1} + E_{n_2}\ ,\ E_{n_i} = -\frac{4R}{n_i^2}\ ,\ R \equiv \frac{me^4}{2\hbar^2}\ ;\ \text{리드버그 상수}$$

이 경우 바닥상태 에너지는 $n_1 = n_2 = 1$ 인 경우에 해당하므로 전체 공간 파동함수는 $\phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\ \phi_{100}(\overrightarrow{x_2})$ 이 될 것이고, 공간 부분이 대칭이므로 스핀 파동함수는 반대칭성을 갖는 단일항 상태 ξ_- 가 되어야 할 것이다. 이때 에너지는 $-13.6eV \times 8 = -108.8eV$ 이다. 다음으로 첫 번째 들뜬상태는 $n_1 = 1, n_2 = 2$ 이거나 $n_1 = 2, n_2 = 1$ 인 상태에 해당하므로 그 파동함수가 다음 두 가지 경우의 하나에 해당할 것이다,

1) 공간 파동함수가 대칭이고 스핀 파동함수는 단일항인 경우:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\phi_{2lm}(\overrightarrow{x_2}) + \phi_{100}(\overrightarrow{x_2})\phi_{2lm}(\overrightarrow{x_1})\right]\xi_-$$

2) 공간 파동함수가 반대칭이고 스핀 파동함수는 삼중항인 경우:

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\phi_{2lm}(\overrightarrow{x_2}) - \phi_{100}(\overrightarrow{x_2})\phi_{2lm}(\overrightarrow{x_1})\right]\xi_+$$

이때 에너지는 두 경우 모두 $-5R = -68eV$ 이다. 이제 이러한 파동함수들을 써서 두 전자 사이의 척력을 섭동으로 생각하고 계산하여 보자.

먼저 바닥상태의 경우 전체 파동함수를 Ψ_0 로, 척력의 위치에너지를 $\frac{e^2}{r_{12}} \equiv V$ 로 표시하였을 때 척력에 의한 에너지 준위의 변화는 $< \Psi_0 | V | \Psi_0 >$ 이 될 것이다. 여기서 전체 파동함수는 $\Psi_0(1,2) = \phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\, \phi_{100}(\overrightarrow{x_2}) \xi_-$ 로 주어지고 섭동항 V 는 스핀에 대한 의존성이 없으므로 섭동항의 기댓값은 공간적분으로 전환된다. 즉 에너지 준위의 변화는 $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{x_2}$ 두 좌표에 대한 이중 적분으로 주어지는 다음 기댓값과 같다.

$$\triangle E_0 = < \phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\, \phi_{100}(\overrightarrow{x_2}) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_{100}(\overrightarrow{x_1})\, \phi_{100}(\overrightarrow{x_2}) > , \quad r_{12} = | \overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2} |$$

이전에 수소 원자의 경우에서 얻은 파동함수 $\phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (2/a_0)^{3/2}\, e^{-2r/a_0}$ ($a_0 =$ 보어 반경)를 써서 실제 적분을 계산하면, $\triangle E_0 = \frac{5\, e^2}{4\, a_0} \simeq 34\, eV$ 의 값을 얻는다. 따라서 바닥상태 에너지는 이 섭동에 의한 에너지 기여를 앞에서 구한 척력을 무시하였을 때의 에너지에 더한 값, $E_0 \simeq -108.8 + 34 = -74.8\, eV$ 가 된다. 이 값은 실험 측정치 $-78.975\, eV$와 비교할 때 약간 더 높게 나타났는데, 이는 한 전자에 의하여 원자핵의 양전하가 다른 전자에게는 가려지는 효과(screening effect)에 의하여 실제적으로 헬륨의 원자번호가 2보다 약간 더 작은 것처럼 보이는 현상을 고려하지 않고 계산한 때문으로 이해할 수 있다. 이로서 헬륨 원자의 바닥상태는 스핀 단일항 상태에 있다고 우리는 기술할 수 있겠다. 여기서 헬륨의 두 전자들은 $1s$ 궤도(orbital)에 가능한 두 자리를 스핀 단일항(서로 반대 방향의 스핀) 상태로 모두 채워 닫힌 셸(closed shell)을 이루었음을 알 수 있다. 이처럼 닫힌 셸이 될 경우 전자들의 상태는 전체 스핀 0, 전체 궤도 각운동량 0, 전체 각운동량 0 이 되는 $^1S_0$ 의 상태에 항상 있게 되는데, 이러한 바닥상태는 닫힌 셸을 이루는 모든 원자들의 경우에 동일하다.

다음으로 헬륨 원자의 첫 번째 들뜬상태의 에너지 준위 변화는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\triangle E_\pm = < \Psi_\pm \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_\pm > , \quad r_{12} = | \overrightarrow{x_1} - \overrightarrow{x_2} |$$

이 경우에도 섭동항이 스핀에 대한 의존성이 없으므로, 기댓값은 공간적분만으로 주어진다. 이제 위에서와 마찬가지로 수소원자의 경우에 구한 파동함수를 사용하여 실제 적분값을 계산하면, $\triangle E_- < \triangle E_+$ 의 결과를 얻는다. 이는 전체 파동함수가 Ψ_- 인 경우, 즉 공간 부분은 반대칭이고, 스핀 부분은 삼중항인 경우에 에너지가 더 낮음을 의미한다. 이는 스핀이 삼중항일 때 공간함수는 반대칭이 되어 두 전자가 공간적으로 서로 멀어지게 되므로 척력이 줄어들기 때문에 일어나는 현상으로 이해할 수 있다. 이는 바닥상태의 경우와 대비되는데, 그 경우는 공간함수가 대칭인 경우에 에너지가 가장 낮았으므로 스핀은 단일항이 되어야 했음을 기억하자. 이처럼 전자들이 서로 멀어져서 척력에 의한 에너지 기여가 낮아지는 경우는 공간 파동함수가 반대칭인 경우이므로 스핀 파동함수는 대칭이 되어야 한다. 이는 두 전자의 경우 스핀 삼중항을 의미하고, 일반적인 경우는 전체 스핀이 가장 클 때 대칭인 스핀 파동함수를 갖고, 따라서 반대칭인 공간 파동함수를 갖는다. 이러한 현상은 **훈트의 첫 번째 규칙**으로 요약된다.

1. 다른 조건이 같을 경우, 전체 스핀(S)이 가장 클 경우에 가장 낮은 에너지 상태가 된다.

그렇다면 공유결합의 경우에는 왜 단일항 상태가 더 낮은 에너지 준위를 가졌는가? 그 경우는 두 수소 원자핵 사이에 전자들이 위치하여 양 옆에 위치한 원자핵의 양전하와 그 사이에 모여 있는 전자 사이의 전기적 인력이 두 전자 사이의 전기적 척력보다 컸었기 때문이다. 헬륨 원자의 경우 두 개의 양전하가 하나의 원자핵으로 함께 모여 있기 때문에 수소분자에서와 같은 그러한 현상은 나타날 수 없다.
원자 상태 에너지 준위의 높낮이를 결정하는데 있어서 훈트의 나머지 두 가지 규칙도 중요한 역할을 하는데 각각 다음과 같다.

2. 전체 스핀이 같은 경우, 궤도 각운동량(L)이 가장 클 때가 가장 낮은 에너지 상태이다.

3. 전체 스핀과 궤도 각운동량이 같은 경우, 최외각셀(outermost shell)이 반 이하로 찼을 때는 전체 각운동량 J가 가장 작은 $J=|L-S|$인 경우가 가장 낮은 에너지 상태이고, 최외각셀이 반보다 더 찼을 때는 전체 각운동량 J가 가장 큰 $J=L+S$ 인 경우가 가장 낮은 에너지 상태이다.

훈트의 두 번째 규칙은 더 큰 궤도 각운동량을 가질 때 전자가 원자핵으로부터 더 멀어지고, 따라서 전자 사이의 간격도 커지게 되어 전자 사이의 척력이 줄어들기 때문으로 이해할 수 있다. 훈트의 세 번째 규칙은 최외각셀이 반 이하로 찼을 경우, 스핀-궤도 결합에 의한 섭동이 $V=f(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$ 의 형태로 주어지고 이때 $f(r)$ 에 대한 공간 파동함수의 기댓값은 양의 값을 주므로, L 과 S 가 같을 때 더 작은 J 값에서 더 낮은 에너지 상태가 된다.

$$< f(r)\vec{S}\cdot\vec{L}> \; = \; < \frac{f(r)}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2)> \; \sim [\,J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]$$

최외각셀이 반보다 더 찼을 경우는 비어있는 자리를 양전하를 띤 구멍(hole)으로 대체하여 생각할 수 있으므로, 이는 섭동항에서 $f(r)$ 의 부호가 반대가 되는 것에 해당한다. 그러므로 이 경우는 L 과 S 가 같을 때 가장 큰 J 값에서 가장 낮은 에너지 상태가 되게 된다.

• 주기율표 (Periodic Table)

이제 다시 주기율표로 돌아가서, 원자번호 3인 Li (리튬)원자의 바닥상태를 생각해보자. 이 경우 2개의 전자는 헬륨에서와 같이 $1s$ 궤도의 셀(shell)을 채우고, 나머지 1개의 전자는 $2s$ 궤도의 셀 하나를 채워 $(1s)^2(2s)\equiv(He)(2s)$ 의 구조를 갖는데, 닫힌 셀은 고려할 필요가 없으므로 최외각셀인 $2s$ 궤도의 전자 하나가 갖는 스핀 $1/2$, 궤도 각운동량 0 이 곧 전체 상태가 되어 전체 각운동량이 $1/2$ 이 되므로 바닥상태는 ${}^2S_{1/2}$ 가 된다.

원자번호 4인 Be (베릴륨)원자의 경우 $(1s)^2(2s)^2\equiv(He)(2s)^2$ 의 구조를 가져 닫힌 셀 구조를 가지므로, 앞에서 기술한 것처럼 그 바닥상태는 ${}^1S_0$ 가 된다.

원자번호 5인 B (붕소)원자의 경우 5 개의 전자는 $(He)(2s)^2(2p)$ 의 궤도구조를 갖는데, 이 경우 최외각 전자가 갖는 스핀과 궤도 각운동량이 바로 전체 스핀과 궤도 각운동량이 되어 그 바닥상태는 스핀 $1/2$, 궤도 각운동량 1 을 가지며, 전체 각운동량 J 는 $3/2$ 과 $1/2$ 이 가능하지만, $2p$ 궤도를 채우려면 6개의 전자가 필요하므로 이 경우 훈트의 제3규칙에 의해 바닥상태는 가장 낮은 J 값, $J=1/2$ 을 취하여 ${}^2P_{1/2}$ 상태가 된다.

원자번호 6 인 C (탄소)원자의 경우 6개의 전자는 $(He)(2s)^2(2p)^2$ 의 궤도구조를 갖는

데, 이 경우 아직 차지 않은 최외각 전자 2개가 이루는 가장 낮은 에너지 상태를 파악하면 된다. 이 경우 훈트의 제1규칙에 의해 두 전자가 이루는 전체 스핀은 1이 되어야 하고, 이 경우 가능한 궤도 각운동량 값은 1이다. 다시 훈트의 제3규칙에 의해 전체 각운동량은 가장 작은 값인 0이 되어야 한다. 즉, 바닥상태는 $^3P_0$가 된다. 여기서 가능한 전체 궤도 각운동량의 값 1이 어떻게 나왔는지 잠시 살펴보자. $2p$ 궤도의 전자는 궤도 각운동량 1을 가지므로, 두 전자의 전체 궤도 각운동량은 $2,1,0$의 세 가지 값이 가능하다. 하지만 각 전자는 m_l과 m_s 값으로 각각 $(1,0,-1)$과 $(1/2,-1/2)$의 값만 가능하다. 그러므로 각 전자가 가질 수 있는 (m_l,m_s)값은 $(1,\pm1/2),(0,\pm1/2),(-1,\pm1/2)$ 의 여섯 경우 중의 하나가 되어야 한다. 그런데 전체 스핀의 z-성분이 가장 큰 값을 가지려면, 두 전자의 m_s 값은 모두 $1/2$이 되어야 한다. 이 경우 파울리 배타원리에 의하여 m_l값은 서로 달라야 한다. 그러므로 가장 큰 전체 z-성분 궤도 각운동량 값은 두 전자의 (m_l,m_s)값이 $(1,1/2),(0,1/2)$ 의 값들을 가질 때가 된다. 이 경우 전체 z-성분 궤도 각운동량의 최대값은 1이 되므로 전체 궤도 각운동량 값은 1이 된다. (m_l,m_s)값의 부호를 바꾼 경우에도 마찬가지 결과를 얻는다. 전체 스핀이 1인 경우 가능한 전체 궤도 각운동량 값은 실제로 이 경우 1밖에 없다.

원자번호 7인 N(질소)원자의 경우 7개의 전자는 $(He)(2s)^2(2p)^3$ 의 궤도구조를 갖는데, 이 경우에도 $(He)(2s)^2$ 의 궤도는 이미 찼으므로, 차지 않은 최외각 전자들 $(2p)^3$의 상태만 고려하면 된다. 훈트의 제1규칙을 적용하면, 전체 스핀은 $3/2$이 되어야 한다. 이 경우 위에서처럼 가능한 전체 궤도 각운동량의 값을 구해보면 0이 된다. 이는 다음과 같이 볼 수 있다. 앞의 경우와 마찬가지로 $(2p)^3$궤도의 세 전자가 가질 수 있는 (m_l,m_s)값은 $(1,\pm1/2),(0,\pm1/2),(-1,\pm1/2)$ 의 여섯 경우 중의 하나이므로, m_s값이 모두 $1/2$일 때, 파울리 배타원리를 만족하려면 m_l값은 $1,0,-1$의 서로 다른 세 값을 가져야 한다. 그러므로 이 경우 전체 z-성분 궤도 각운동량의 최대값은 0이 되어 전체 궤도 각운동량 값도 0이 되어야 한다. 그러므로 질소원자의 바닥상태는 $^4S_{3/2}$ 이 된다.

원자번호 8인 O(산소)원자의 경우 8개의 전자는 $(He)(2s)^2(2p)^4$ 의 궤도구조를 갖는데, 이 경우에도 $(He)(2s)^2$ 의 궤도는 이미 찼으므로, 차지 않은 최외각 전자들 $(2p)^4$의 상태만 고려하면 된다. 여기서 $2p$ 셀에 4개의 전자가 들어가면 그중 두 개는 서로 짝을 이루게 되어 실제 짝지지 않은 전자는 2개만 남게 되어 실제적으로 $(2p)^2$의 궤도구조와 같은 전체 스핀 1, 전체 궤도 각운동량 1을 갖는다. 그러나 전체 각운동량은 탄소원자에서와 달리 최외각셀의 절반을 넘어 채웠으므로 훈트의 제3규칙에 의해 가장 큰 값인 2가 되어야 한다. 따라서 바닥상태는 $^3P_2$가 된다.

원자번호 9인 F(불소)원자의 경우 9개의 전자는 $(He)(2s)^2(2p)^5$ 의 궤도구조를 갖는다. 최외각 전자들 $(2p)^5$중 오직 하나만 짝을 지지 않고 남게 되므로 이는 산소의 경우에서처럼 하나의 $2p$ 전자만 있는 경우와 같게 된다. 이 경우 전체 스핀 $1/2$, 전체 궤도 각운

동량 1을 갖지만. 최외각셀을 절반 넘어 채웠으므로 훈트의 제3규칙에 의해 전체 각운동량은 가장 큰 값인 $3/2$ 이 된다. 따라서 바닥상태는 $^2P_{3/2}$ 가 된다.

원자번호 10 인 Ne (네온)원자의 경우 10개의 전자가 $(He)(2s)^2(2p)^6$ 의 궤도구조를 가져서 $2p$ 셀까지 모두 채우게 되므로, 이 경우 전체 스핀 0, 전체 궤도 각운동량 0 인 상태가 되어 바닥상태는 헬륨 원자와 같은 $^1S_0$ 가 된다.

원자번호 11 인 Na (나트륨)원자의 경우 11개의 전자가 $(Ne)(3s)$ 의 궤도구조를 갖게되므로, 리튬 원자에서처럼 $^2S_{1/2}$ 의 바닥상태를 갖는다.

원자번호 12 인 Mg (마그네슘)원자의 경우 12개의 전자가 $(Ne)(3s)^2$ 의 궤도구조를 가져 닫힌 셀이 되므로, 베릴륨 원자에서처럼 $^1S_0$ 의 바닥상태를 갖는다.

주기율표의 원자 배열은 이렇게 계속하여 찾을 수 있는데, 전자들이 궤도를 채워가는 규칙으로 우리는 위에서 대략 보어의 Aufbau 원리를 따른 것이다. 이는 $n+l$ 규칙으로 불리기도 하는데 그 내용은 다음과 같다. (J. P. Dahl, Int. to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific, 2001 참조)

▶ $n+l$ 규칙 ◀

원자에서 전자들이 궤도를 채워가는 순서는 $n+l$ 값이 증가하는 순으로 채워 간다. 동일한 $n+l$ 값의 경우, 더 작은 n 값을 가진 궤도부터 채운다.

위 규칙에 의하면 전자들이 궤도를 채워가는 순서는 다음과 같다.

$$1s \to 2s \to 2p \to 3s \to 3p \to 4s \to 3d \to 4p \to 5s \to 4d \to 5p \to 6s \to 4f \to 5d \to \cdots$$

$$(nl):\ 10 \to 20 \to 21 \to 30 \to 31 \to 40 \to 32 \to 41 \to 50 \to 42 \to 51 \to 60 \to 43 \to 52 \to \cdots$$

이 규칙은 근사적으로 맞으며, 큰 원자번호의 경우에는 약간씩 벗어나는 경우가 있다. 하지만 원자번호가 크지 않은 경우에는 실제와 매우 잘 맞는다.

이제까지 우리는 원자에서의 전자 배열에 대하여 살펴보았다. 그러면 분자들의 결합은 어떠할까? 앞에서 우리는 수소 분자에서의 공유결합에 대하여 살펴보았다. 이제 이러한 공유결합을 포함하여 분자들이 결합하는 대표적인 방식을 잠시 살펴보기로 하겠다.

• 원자가 결합 (Valence Bond)

개별 원자들의 국소적인 공유결합들에 의해 묶여진 집단으로 분자가 형성되는 것을 우리는 원자가 결합이라고 한다. H_2, O_2, N_2 분자 등이 대표적인 이러한 경우이다. 이 경우 수소, 산소, 질소 원자들은 우리가 위에서 살펴본 것처럼 각각 $1,2,3$ 개의 짝을 지지 않은 최외각 전자들을 가지고 있으므로 각각의 경우에 두 개의 원자들이 만나서 서로 짝지지 않은 전자들끼리 공유결합으로 짝을 이루게 된다. 그리하여 각각의 경우에 $1,2,3$ 개의 공유결합을 가지게 된다. 붕소의 경우에는 짝지지 않은 최외각 전자가 하나 있으므로 붕소 분자 B_2 의 경우에는 수소와 마찬가지로 하나의 공유결합을 갖는다. 결합의 개수가 많아질수록 분자의 결합력이 커질 것을 예상할 수 있는데, 실제로 질소 분자의 결합력은 $9.8eV$, 산소 분자

의 결합력은 $5.1eV$, 산소 분자의 결합력은 $4.72eV$, 붕소 분자의 결합력은 $3.0eV$로 결합의 개수에 따라 결합력이 비례함을 보여준다. 헬륨이나 네온의 경우 짝지지 않은 최외각 전자가 없기 때문에 분자를 형성하지 않는다. 탄소나 리튬의 경우는 짝지지 않은 최외각 전자의 수가 각각 2개와 1개이기 때문에 그에 비례하여 결합력이 주어질 것으로 예상되는데, 실제로 탄소 분자는 $6.5eV$, 리튬 분자는 $1.03eV$의 결합력을 갖는다. 베릴륨의 경우 짝지지 않은 최외각 전자가 없기 때문에 위와 같이 두 개의 원자가 모여 분자를 형성하지는 않는다. 그러나 최외각 $(2s)^2$ 궤도의 전자가 비어있는 $2p$ 궤도로 이동하기는 상대적으로 에너지가 많이 들지 않아서 금속결합의 방식으로 고체를 형성하기도 한다. 이처럼 비어있는 $2p$ 궤도로 이동한 베릴륨의 전자들은 BeO에서의 산소원자와의 결합처럼 다른 원자와 결합하기도 한다.

• 이온 결합 (Ionic Bond)

공유결합에서 두 전자가 두 원자핵 사이에 동등하게 공유되는 것에 대조적으로, 한 원자핵에 속한 전자가 다른 원자핵에 이끌려서 두 원자핵 사이에 전자들이 동등하게 공유되지 않고 오직 한 원자핵에 근처에 두 전자가 모두 모여 한 원자는 음의 전하를 다른 원자는 양의 전하를 띄게 되어 두 이온으로서 결합하는 것을 우리는 이온 결합이라고 한다. 이의 대표적인 예로서는 소금분자인 $NaCl$을 들 수 있다. 이 경우 Na원자가 갖는 하나뿐인 최외각 $3s$궤도의 전자는 Cl원자에서 하나 비어있는 최외각셀 $3p$궤도에 달라붙게 되어 각각 Na^{+}와 Cl^{-}이온들이 되어서, 두 원자가 전자를 전혀 공유하지 않고 두 이온 사이의 전기적인 인력으로 결합하게 된다. 이처럼 이온 결합은 Na원자에서처럼 최외각셀이 반보다 적게 차서 최외각 전자의 이온화 에너지(ionization energy)가 낮고, Cl원자에서처럼 최외각셀이 반보다 더 차서 원자의 전자 친화도(electron affinity)가 큰 경우, 한 원자는 $+$ 이온이 되고, 다른 원자는 $-$ 이온이 되어 두 이온 간의 전기적인 인력으로 결합하는 것이다.